

25 H 352
(26 B 14)

特 許 庁

特 許 公 報

特 許 出 願 公 告

昭37-3127

公告 昭 37.5.31 出願 昭 35.5.4 特願 昭 35-22978

優先権主張 1959.5.5 (アメリカ国)

発 明 者	ラルフ コートネー シュリアー	アメリカ合衆国デラウェア州 ウイルミントン フォークウッズ デイブウッド ドライブ 2522
出 願 人	イー アイ デュポン デ ニモアス アンド カムパニー	アメリカ合衆国デラウェア州ウイルミントン 98 マーケット ストリート 1007
代 表 者	ジョージ ダブリュー ウォーカー	
代理人 弁理士	小 田 島 平 吉 外 1 名	(全5頁)

弗 化 炭 素 重 合 体 の 安 定 化 法

発明の詳細な説明

本発明は安定化された弗化炭素重合体に関し、又該重合体の製造法に関する。

300~400℃において或種の弗化炭素重合体を溶融加工する際、該重合体が不安定化する2種類の様相が認められている。その一つは加工工程中に起る溶融粘度の変化であつて、往々にして押出用オリフィスを通して該重合体が一般に流れることを妨げるほど充分大きい場合がある。第2の不安定化の様相は押出生成物中に気体が存在することである。この気体は重合過程中に生じた揮発性生成物から一部生じるが、その大部分は熱処理はすべての気体を除去する程有効ではない。

本発明に従えば、重合体分子の末端基の少くとも半分が式—CF₂Hを有する弗化炭素重合体が提供される。好適な弗化炭素重合体は一般式C_nF_{2n+2}X₂を有し、式CF₂=CFYの弗化オレフィンの附加重合により誘導されるものであることが好ましい。但しXは重合体分子の末端基を表し、nは重合体分子中の炭素数であつて、Yは弗素原子又は弗化炭素基である。

又本発明に従えば飽結しない弗化炭素重合体を水と接触させ、事實上全部のカーボキシレート末端基及び1又は200~400℃に加熱することにより加水分解してカルボキシレート基になる末端基を—CF₂H基に変化させることを特徴とする未炭結弗化炭素重合体の処理方法が提供される。ここでカルボキシレート末端基という語は、その示性式中に—COO—基を有する末端基の意味に用いる。したがつて本明細書においては、—COOHはカルボキシレート基に含まれる。

本発明は何等特定の理論により限定されるものではないが、例えば過酸化物の如き或種の反応開始剤を重合過程に使用すれば、重合体中に酸基と2個の弗素とが炭素に結合した末端基が生じ、この基は不安定であつて極めて僅かの水分が存在する場合にも加水分解を起してカーボキシレート基を生じるものと信じられる。この重合体を乾燥加工する場合、前記カーボキシレート基は分解して二酸化炭素を放ちビニル結合を生じる。乾燥加工を行うような高温においては、ビニル結合はさらに反応して重合体に附加し、従つて溶融粘度が上昇する。ビニル結合は酸基を附加して酸弗化物基(—COF)を生じ、この基が又加水分解してカ

ーボキシレート末端基を生じるから、ビニル結合の存在することも又有害である。過硫酸塩の反応開始剤を用いたときは重合体中に—SO₃H末端基が生じ、また—Clを含む反応開始剤を用いたり単量体中に痕跡の塩素含有不純物が存在したようなときは重合体中に—Cl末端基が生ずることもある。これらの末端基は200~400℃に加熱することにより熱分解及び加水分解してカルボキシレート末端基になりやすい。反応開始剤を使用する結果としてカーボキシレート構造を持つようになりやすい末端基の数は半分だけであるが、重合の終結時にビニル末端基が生じこれが前記の如くカーボキシレート末端基を生じうるから、カーボキシレート末端基の総数は半分以上になり得る。重合の終結が分子のコンプレクションにより起る時にはカーボキシレートでない末端基が除去されるためにカーボキシレート末端基は効果的に増加する。重合体の周辺からすべての酸基並に水分を除去することは極めて困難であり、重合させるためにしばしば媒質として水を用いるから、前記の如き望ましくない反応が通常起り、溶融粘度が増加しCO₂、COF₂及びHFの如き揮発性成分が重合体中に生成する結果となる。

本発明に従い前記において水と処理することにより、カーボキシレート陰イオンの脱カルボキシル化が行われ、前記の如き解重合の原因が除去され、極めて安定な—CF₂Hが生じる。重合体を水と反応させる場合の濃度は少くとも2(重量)％の水を含むことが必要であり、又この媒質は本来気体又は液体であることができる。即ち後記に説明するように、水と重合体との混合物を水性のスラリー状にして加熱することも、或は重合体を水蒸気で処理することも、ないしは空気1lbについて水0.02lb以上を含む湿気を含ませた空気で重合体を処理することもできる。

該重合体を水だけで処理した場合にも—CF₂H基の生成は起るがその生成速度が比較的小さいから、水性相又は重合体に塩基、中性塩又は塩基性塩を加えることにより生成速度を増加させることが好ましい。このように—CF₂H末端基へと変化する速度が増加するのは、塩又は塩基が存在すればイオン化の程度を増加させることが原因となるのである。適当な塩基、中性塩又は塩基性塩は一般に水に溶解して少くとも7以上のpHの溶液を与える無機化合物であつて、本発明の方法に用いられる反応温度において安定な

ものでなければならない。適当な塩基の例は水酸化アンモニウム、アルカリ金属並にアルカリ土類金属の水酸化物であり、適当な塩の中には、窒素、硫黄、ハロゲン、銅、砒素、硼素並に硫素の中性塩又は塩基性塩、例えば硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、ハロゲン化物、ハロゲン酸塩、亜ハロゲン酸塩、磷酸塩、亜磷酸塩、次亜磷酸塩、過磷酸塩、砒酸塩、砒酸塩及び硼酸塩が含まれる。前記塩の陽イオン成分は確かに水に溶けイオン化しうる塩を生じうる任意の金属又は他の陽イオンであることができるが、周期率表のⅠ-A族及びⅡ-A族の金属であることが好ましい。適当な塩の例は塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、磷酸ナトリウム、砒酸ナトリウム、硼酸ナトリウム、塩化カリウム、臭素酸カリウム、塩素酸カリウム、弗化カルシウム、沃化カルシウム、臭化マグネシウム、硫酸マグネシウム、磷酸マグネシウム、塩化バリウム及び硝酸バリウムである。本発明に使用される塩基又は塩は必ずしも水中における溶解度及び溶解度が大きい必要はない。

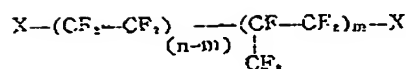
塩基又は塩の濃度が低い場合、例えば重合体について5ppm程度の濃度の場合においても CF_3H 末端基の生成に好結果が得られるが、好適な濃度は重合体について100~600ppm、重合体と接触させる水について0.01~10(重量%)である。

前述の如く、本発明の方法をスラリー状態で行うこともできる。この方法をとる時には重合体を充分量の水と混和して水性のスラリーをつくり、水性相を液体状態に保つに充分な圧力をかけて該スラリーを200~400℃の反応温度まで加熱する。塩基又は塩を使用する場合にはこれを液相中に溶解させることができる。別の方法として蒸気による末端基処理法(Vapor-capping process)を用いることができる。この場合には塩基又は塩を用いる時にはこれを重合体と混和し、しかる後重合体を反応温度まで加熱し、空気の如き担体気流により水分を重合体上及び重合体中に通じる。水分を担体気流により通じる代りに、水蒸気を用いることもできる。

重合体の末端基の変化速度(end-cappingの速度)は使用される反応条件により決まる。即ち、温度が高い場合、添加する塩基又は塩の量が大なる場合、及び媒質中の水の濃度が大なる場合には CF_3H 末端基の生成速度が増大する。

本発明の方法はカーボキシレート基及び/又は同様な好ましからざる末端基を有するすべての弗化炭素重合体に適用することができる。且本発明の方法は重合時に沿つた重合体の構造、重合体の分子量、改重合体が誘導された単量体の形のいずれかによつても影響を受けない。

本発明の方法はパーフルオロプロピレン、パーフルオロブテン-1、パーフルオロペンテン-1、パーフルオロヘキセン-1を含む過弗化 α -オレフィン及び置換された高級過弗化 α -オレフィンとテトラフルオロエチレンとの共重合により得られる弗化炭素重合体を安定化させることに特に有効である。本発明に従う特に好適な共重合体は一般式



を有する共重合体である。但しX及びnは前記と同一の意味を有し、mは重合体分子中のパーフルオロプロピレン単位の数である。本発明は又W-ヒドロパーフルオロペンテン-1及びW-ヒドロパーフルオロデセン-1の如きW-ヒドロパーフルオロ α -オレフィンとテトラフルオロエチレンとの共重合体にも適用することができる。このような共重合体は弗化炭素重合体とみなされ本発明の目的のためにフルオロオレフィンから誘導される。いかなる単量体を用いるかに関係なく、過弗化物の如き反応開始剤を用いる場合及び/又は重合がビニル末端基の生成により終結する場合には、本発明の方法を適用することができる。

ポリテトラフルオロエチレン自体の安定性は本発明の方法により改善されるが、その改善の程度は一般にそれ程顕著ではない。何故ならポリテトラフルオロエチレンは不安定性に寄与するカーボキシレート末端基を比較的少ししか含まず、このような不安定性が存在するとしても改重合体の熔融粘度は既に大きいためにその変化を明白に感知し得ないからである。さらにこの重合体の加工法は一般にブラステックスに用いられる加工法とは異つてゐる。この重合体の熔融粘度が変化しても改重合体の加工法を用いることに對し影響はない。

弗化炭素重合体中の種々の末端基の存在及びその存在量は周知の方法によつて決定することができるが、該重合体を重合反応器から分離し注意して乾燥した後、低溫プレスした未変性の重合体サンプルを赤外線吸収スペクトルにより検査する方法が好適である。カーボキシレート末端基は2.81 μ 、3.25 μ 、5.52 μ 及び5.62 μ に吸収を示すが、2.81 μ の吸収帯はカーボキシレート末端基の結合していない水酸基を示し、3.25 μ の吸収帯は水素結合をした水酸基を示し、5.52 μ の吸収帯は結合していないカーボニル基の吸収であり、又5.62 μ の吸収帯は水素結合をなしたカーボニル基の吸収を示す。カーボキシレート末端基の数の定量を行うには、既知濃度のカーボキシレート末端基を有する対照化合物の吸光係数を測定し、この濃度を行つた吸光係数を特定の重合体の吸光係数と比較すればよい。同様に酸弗化物末端基-COFは5.3 μ の吸収帯により、ビニル末端基は5.56 μ の吸収帯により、本発明の所望の安定な末端基 CF_3H は3.32 μ の吸収帯により示される。

本発明による弗化炭素重合体の安定度を従来法による未処理の弗化炭素重合体の安定度と比較するために次の試験法を使用することができ、又後記の実施例において使用した。

腐蝕を防ぐためにステライト即ちコバルト-クロム-ニッケル合金からつくられた1個の円筒と、オリフィス及び10%の1個のピストンを含むように変形されたASTM-D-1238-52-T記載の型の熔融係数測定器(melt indexer)を用いて比熔融粘度を測定する。樹脂を380℃ \pm 0.5℃に保たれた内径0.375in.の筒に入れ、5分間で平衡温度になるようにし、剪断応力6.5psiに相当する3000gの荷重をピストンにかけ、直径0.0825in.、長さ

0.315in のオリフィスから押出す。ボイズで表わされた比熔融粘度 53150 を g/分 で表わされた押出速度の測定値で除したものと計算される。

重合体の安定度は揮発係数 (Volatiles Index) により示される。この試験では真空系に取付けられたガラス製器中に入れられたアルミニウム箔の筒管中に樹脂を入れる。ガラス製容器を真空にして 2mm (Hg) とした後、平衡に達せしめこれを 180°C に保たれた高温ブロック中に置く。60 分間に亘り 10 分毎に圧力の上昇を記録する。しかる後サンプルを冷却し重量減を測定する。揮発係数は次式から計算される。

$$\text{揮発係数} = \frac{(P_0 - P_1)V}{10}$$

但し P_0 及び P_1 は高温ブロックに入れる前及び入れてから 40 分後のサンプルの蒸気圧を mm (Hg) で表わした値であり、 V はガラス製容器積である。

重合体の安定度を測定する他の方法は重合体を 380°C において押出してシートとなし、押出されたシートの単位面積当りの気泡の数を測定する方法である。

本説明をさらに後記の実施例により例示する。特記しない限りすべての割合は重量の割合である。

実施例 1

テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとを過硫酸カリウムの触媒を用い水性の媒質中で共重合させて得られる重合体の湿った綿状物 75g を、320ml のステンレス、ステイール製オートクレーブ中に入れる。該重合体綿状物はテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体 25g を含み、該共重合体のヘキサフルオロプロピレン含有量は 14~16 (重量) % である。該重合体綿状物に 28 % アンモニア水 100ml を加えた。オートクレーブを自発性の圧力の下に 250°C に加熱し、この温度において 2 時間の間攪拌した。得られる重合体及び一部未反応の重合体を真空乾燥器中で 250°C において 18 時間乾燥した。得られた生成物を第 1 表において比較する。

第 1 表

性 質	アンモニアで処理した重合体	未処理の重合体
赤外線吸収スペクトルによる 10^4 個の炭素原子当りの末端基分析値		
—COOH (単量体をなすもの)	0	177
—COOH (二量体をなすもの)	1	312
—COF	0	—
—CF ₂ = CF ₂	0	—
—CF ₂ H	380	0
比熔融粘度 (ボイズ)		
熔融前	3.2×10^4	39×10^4
380°C で空气中に 1 時間乾燥後	3.2×10^4	150×10^4
揮発係数	45	110

第 1 表によればアンモニア水で処理した重合体は、熔融粘度についても又揮発係数についても安定性が增加するこ

とが示される。

本実施例を 1 % アンモニア水について繰返した。赤外線吸収スペクトルによりカーボキシレート末端基は事実上完全に除去されることが示された。

実施例 2

ヘキサフルオロプロピレン 14~16 (重量) % を含むヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体 25g を 75g の湿った綿状物とし、水酸化ナトリウム 1g 及び水 100ml と共に 320ml のステンレス、ステイール製オートクレーブ中に入れる。自発性の圧力の下でオートクレーブを 200°C に加熱し、この温度において 1 時間攪拌した。このような末端基処理 (end-capping) を行われた共重合体を乾燥し赤外線吸収スペクトルにより分析して、もとの濃度が 10^4 個の炭素原子当り単量体として 177 個、2 単体として 212 個であったカーボキシレート末端基のすべてが消失していることが示された。この末端基処理を行われた共重合体の比熔融粘度は 380°C において 1 時間空气中に暴露した後も変化しなかつた。これに反して未処理の共重合体の比熔融粘度は 4 倍に増加した。

実施例 3

実施例 2 記載のテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体を 75g の湿った綿状物とし 100ml の水と共に 320ml のステンレス、ステイール製オートクレーブ中に入れ、これに 500ppm の硫酸ナトリウムを加えた。攪拌を行いつつ自発性の圧力の下で共重合体を 250°C に加熱した。この実験を繰返し重合体を 8 時間加熱した。次の結果が得られた。

第 2 表

赤外線吸収スペクトルによる 10^4 個の炭素原子当りの末端基の数の分析値

—COOH —COOH —COF —CF₂ —CF₂H
単量体 二量体 —CF₂

未処理共重合体	177	212	—	—	—
1 時間加熱処理した共重合体	84	29	1	32	172
8 時間加熱処理した共重合体	0	18	0	4	296

実施例 4

ヘキサフルオロプロピレンを 15 (重量) % 含んだヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体 40g を直径 2 in、長さ 24 in のステンレス、ステイール製の管の中に入れ、これに第 1 表に記載の量の硫酸ナトリウムを加えた。前記管とその内容物を 260°C に加熱し、空気 1 lb 当り水 0.05 ないし 0.1 lb を含む空気を第 1 表に記載の時間、重合体上に通じる。該重合体の揮発係数を測定した。種々の濃度の塩を用い、空気を通じる時間を種々に変えて得られた結果を未処理の共重合体と比較して第 1 表に掲げる。さらに未処理の共重合体及び末端基処理を行われた共重合体の構造の変化を決定した。

実施例	Na ₂ SO ₄ 含有量 PPm	空気 通過 時間	揮 発 係 数	赤外線吸収スペクトルによる 炭素原子 10 ⁴ 個当りの末端基 の数の分析値	
				-CF ₃ H	-COOH
4-A	400	1	57	350	測定せず
4-B	5	1	59	315	"
4-C	400	2	47	614	"
4-D	5	2	45	578	"
4-E	400	4	44	666	"
4-F	5	4	45	417	"
4-G	—	—	105	ナン	600

実施例 5

ヘキサフルオロプロピレン 15 (重量) %を含むヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体を綿状物の形にし、循環式空気乾燥器中に入れる。共重合体を繰返し洗滌し、該共重合体中に含まれるすべての無機物質を除去する。しかる後第IV表記載の方法で該共重合体

を処理し、末端基の組成の分析を行う。重合体の安定度を揮発係数、老化による揮発係数の変化、380℃において1時間空気に曝露した後の比熔融粘度の変化により測定する。これらのデータから明かなように、共重合体の安定化は極が事実上存在しない場合にも達成される。さらに第IV表には重合体を単に加熱しただけでは、-CF₃H基の生成が起るとしても本発明の弗化炭素重合体で見られるような安定化が得られるに充分な数のCF₃H基が生じないことが示されている。

第I表へ第IV表及び前記実施例に示されたと同様な結果は、共重合体中のヘキサフルオロプロピレンの濃度が3%から35%範囲まで変化した場合にも、又ヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体の代りにパーフルオロペンテン-1、ω-ヒドロパーフルオロヘキセン-1、及びパーフルオロノネン-1とテトラフルオロエチレンとの共重合体を前記方法で用いた場合にも得られる。

処 理 法	第 IV 表 末端基の赤外線吸収スペクトルによる分析値(%)					揮 発 係 数		比熔融粘度ポイズ×10 ⁴	
	-COOH 単位体	-COOH 二単位体	-COF	-CF ₃ =CF ₂	-CF ₃ H	老化前	老化後	空気中で 380℃に おいて 1時間後	
未処理重合体	50	50	—	—	—	110	—	39	160
水 0.1lb/空気 1lb/ の 濃度の水を含む空気乾 燥器中で 260℃ におい て 6 時間	—	—	—	0.4	86	25	21	8.98	8.7
水 0.04lb/ 空気 1lb の 濃度の水を含む空気乾 燥器中で 350℃ におい て 4 時間	0.5	0.6	0.1	2.0	50	21	20	6.0	7.8
水 0.01lb/ 空気 1lb 以 下の濃度の水を含む空 気乾燥器中で 350℃ に おいて 4 時間	0.6	—	15	19	22	34	51	9.88	24.72

* 酸素 100Psi、水 14.7Psi、の分圧において 100℃ で 22 時間重合体を加熱する。

本発明の主要な重要性は、固体状態の樹脂であつて冷延伸することができる高分子量の弗化炭素重合体、例えば重合鎖に少くとも 1000 個の炭素原子を含み一般に 10000 以上の分子量を有する弗化炭素重合体を安定化させることにある。

本発明により安定化された弗化炭素重合体は現在まで弗化炭素重合体に対して開発されたすべての用途に使用することができる。本重合体を加工して熱的安定性の改善された、例えばフィルム及びフィラメントの如き形状体となすことができる。

なお、本発明には後記の如き種々の実施態様が含まれる。

I カルボキシレート末端基及び/又は 200~400℃ に加熱することにより加水分解してカルボキシレート基になりやすい末端基を含有する熱に不安定な弗化炭素重合体を安定化する方法において、少くとも 2 (重量) % の水分を含む媒体中で該重合体を処理することを特徴とする方法。

* 2 処理される弗化炭素重合体の末端基は 50 % 以上がカルボキシレート末端基及び/又は加水分解してカルボキシレート基になりやすい末端基であることを特徴とする前記第 1 項記載の方法。

3 媒体が pH7 以上の無機化合物を含んでいるものである前記第 1 項又は第 2 項記載の方法。

4 事実上本明細書記載の前記 1~3 による方法。また本発明の方法によれば後記の如き重合体をつくらることができる。

I 重合体分子の末端基の少くとも半数が式 -CF₃H を有する弗化炭素重合体。

II 式 CF₃=CFY

但し Y は弗素原子又は弗化炭素基のフルオロオレフィンの附加重合により誘導される前記 I の弗化炭素重合体。

III 一般式 C_nF_{2n+2}X_n

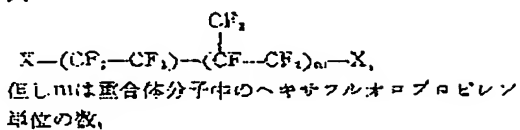
但し X は重合体分子の末端基、n は該重合体分子の炭素数。

(5)

特 公 昭37-3127

を有する前記Ⅰ及びⅡの弗化炭素重合体。

Ⅳ 式



を有するテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体である前記Ⅲの弗化炭素重合体。

Ⅴ 形状の体をなした前記Ⅰ～Ⅳの弗化炭素重合体。

Ⅵ 事実上本明細書に記載された前記Ⅰ～Ⅳの重合体。

特 許 請 求 の 範 囲

1 カルボキシレート末端基及び／又は200～400℃に加熱することにより加水分解してカルボキシレート基になりやすい末端基を含有する類に不安定な弗化炭素重合体を安定化する方法において、少くとも2(重量)％の水分を含む媒体中で該重合体を処理することを特徴とする方法。